



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Masaaki YAMAYA et al.  
04/15/04-BSKB  
703-205-8000  
0171-1084PUSI  
1081

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  4月18日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-113737  
Application Number:

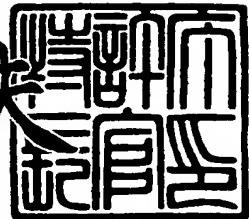
[ST. 10/C] :      [JP2003-113737]

出願人      信越化学工業株式会社  
Applicant(s):

2003年  8月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3069056

【書類名】 特許願  
【整理番号】 15159  
【提出日】 平成15年 4月18日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 C09D183/07  
【発明者】  
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内  
【氏名】 山谷 正明  
【発明者】  
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内  
【氏名】 佐藤 和治  
【発明者】  
【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内  
【氏名】 工藤 宗夫  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002060  
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100079304  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小島 隆司  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100114513  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 重松 沙織

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100120721

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 小林 克成

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

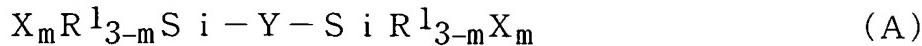
【プルーフの要否】 要

**【書類名】** 明細書

**【発明の名称】** 保護被膜形成用コーティング剤組成物、及びその被覆物品、並びに多層積層体

**【特許請求の範囲】**

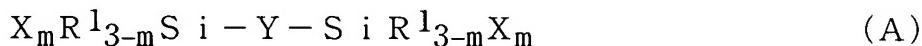
**【請求項1】** 下記式(A)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の1価炭化水素基、Yはフッ素原子を1個以上含有する2価有機基、Xは加水分解性基、mは1、2又は3である。)

で示されるジシラン化合物又はその(部分)加水分解物を主成分として含有することを特徴とする保護被膜形成用コーティング剤組成物。

**【請求項2】** (i) 下記式(A)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の1価炭化水素基、Yはフッ素原子を1個以上含有する2価有機基、Xは加水分解性基、mは1、2又は3である。)

で示されるジシラン化合物又はその(部分)加水分解物に、必要により

(ii) 下記式(B)

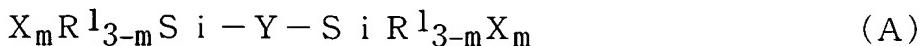


(式中、R<sub>f</sub>はフッ素原子を1個以上含有する1価有機基、Xは加水分解性基である。)

で示されるフッ素原子置換有機基を含有する有機珪素化合物又はその(部分)加水分解物

を混合してなり、上記(ii)成分の含有率が60重量%以上100重量%以下であるものを主成分として含有することを特徴とする請求項1記載の保護被膜形成用コーティング剤組成物。

**【請求項3】** (i) 下記式(A)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の1価炭化水素基、Yはフッ素原子を1個以上含有する2価有機基、Xは加水分解性基、mは1、2又は3である。)

で示されるジシラン化合物又はその(部分)加水分解物

( i i ) 下記式 (B)



(式中、 $R_f$  はフッ素原子を 1 個以上含有する 1 値有機基、 $X$  は加水分解性基である。)

で示されるフッ素原子置換有機基を含有する有機珪素化合物又はその（部分）加水分解物

からなり、上記 (i) 成分の含有率が 60 重量% 以上 100 重量% 未満である混合物を共加水分解したものを主成分として含有することを特徴とする保護被膜形成用コーティング剤組成物。

**【請求項 4】** 式 (A) の Y が、

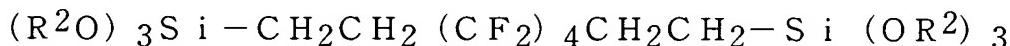


(式中、 $n$  は 2 ~ 20 である。)

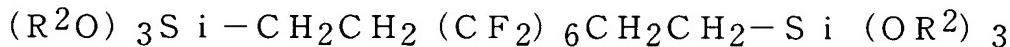
であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のコーティング剤組成物。

**【請求項 5】** 溶媒を、コーティング剤組成物中 50 ~ 99 重量% 含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

**【請求項 6】** 式 (A) のジシラン化合物が、



又は



(式中、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 6 の 1 値炭化水素基である。)

であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

**【請求項 7】** 硬化被膜の屈折率が、1.410 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

**【請求項 8】** 透明基材上に、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の保護被膜形用コーティング剤組成物の硬化被膜を耐薬品性膜として形成してなることを特徴とする被覆物品。

**【請求項 9】** 透明基材上に、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の保護被膜形用コーティング剤組成物の硬化被膜を反射防止膜として形成してなること

を特徴とする被覆物品。

**【請求項 10】** 透明基材上に、基材より高屈折率の被膜を形成し、更にその上に請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の保護被膜形成用コーティング剤組成物の硬化被膜を反射防止膜として形成してなることを特徴とする被覆物品。

**【請求項 11】** 透明基材と高屈折率の被膜との間に、耐擦傷性保護層を介在させたことを特徴とする請求項 10 記載の被覆物品。

**【請求項 12】** 高屈折率の被膜中に、金属酸化物ゾルを含有することを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の被覆物品。

**【請求項 13】** 金属酸化物ゾルが、少なくとも Ti、Sn、Ce、Al、Zr、In から選ばれる原子を含有する金属酸化物ゾルであることを特徴とする請求項 12 記載の被覆物品。

**【請求項 14】** 高屈折率被膜を形成するコーティング剤が、熱硬化型又は光硬化型であることを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

**【請求項 15】** 保護層を形成するコーティング剤が、熱硬化型又は光硬化型であることを特徴とする請求項 11 乃至 14 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

**【請求項 16】** 透明基材が、有機樹脂及び／又はガラス、セラミックスなどの無機質基材であることを特徴とする請求項 8 乃至 15 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

**【請求項 17】** 透明基材が、ポリカーボネート系樹脂、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂、トリアセチルセルロース系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂から選ばれるものであることを特徴とする請求項 8 乃至 15 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

**【請求項 18】** 請求項 8 乃至 17 のいずれか 1 項記載の被覆物品の透明基材側に、更に粘着剤又は接着剤層を設け、その上に剥離膜を積層してなることを特徴とする多層積層体。

**【請求項 19】** 透明基材がフィルムであることを特徴とする請求項 18 記載の多層積層体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、特定構造のフッ素原子を含むジシラン化合物及び／又はその（部分）加水分解物を主成分として含有する保護被膜形成用コーティング剤組成物、及びそれを硬化して形成された保護被膜を有する被覆物品、並びに多層積層体に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来、耐薬品性が求められる用途には、化学的に強いフッ素樹脂が主として用いられてきた。また、フッ素樹脂が本質的に有している屈折率の低さを利用して、ディスプレイ等の反射防止用途にも適用されている。しかしながら、フッ素樹脂は、ゴム或いはコーティング剤として応用され、その分子構造から耐擦傷性に優れる硬質な保護コーティング剤とすることは難しかった。

**【0003】**

近年、パーフルオロアルキル基を有する加水分解性シラン化合物が開発され、その特性を活かして、撥水性、撥油性、防汚性、反射防止性等の各種コーティング剤が開発されている。しかしながら、その特性をもたらすパーフルオロアルキル基が嵩高く、不活性であるため、硬化被膜の架橋密度が低くなり、その結果、フッ素樹脂と比較するとかなり硬質となっているが、耐擦傷性はまだ不十分である。

**【0004】**

耐擦傷性を高める目的で、パーフルオロアルキル基含有シランとテトラアルコキシシラン等の各種シラン化合物とを共加水分解する方式（特開2002-53805号公報）、パーフルオロアルキル基含有シランに、パーフルオロアルキレンをスペーサーとして含有するジシラン化合物と、テトラアルコキシシランとを併用する系（特公平6-29332号公報）、及びパーフルオロアルキレンをスペーサーとして含有するジシラン化合物と、エポキシ官能性シランとを併用する系（特許第2629813号公報）が提案されている。目的とする防汚性、耐擦

傷性、密着性及び反射防止性は比較的良好なレベルを確保できているが、F含有率が低下するため本質的に良好であった家庭用洗剤等の薬剤に対する耐薬品性、特にポリシロキサン系の弱点である耐アルカリ性が不足しており、実用上問題があった。

### 【0005】

このように、透明基材を保護する耐擦傷性機能と、実用上必要な掃除に使用する家庭用薬剤に対する耐薬品性とを満足するコーティング剤は見出せておらず、更には、反射防止性、防汚性、撥水性等の各種機能を兼ね備えたコーティング剤はなかった。

### 【0006】

#### 【特許文献1】

特開2002-53805号公報

#### 【特許文献2】

特公平6-29332号公報

#### 【特許文献3】

特許第2629813号公報

### 【0007】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、耐薬品性、耐擦傷性に優れ、プラスチック基材等の保護被膜として有効なコーティング剤組成物、その硬化被膜を有する被覆物品、及び多層積層体を提供することを目的とする。

### 【0008】

#### 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため、耐擦傷性の基材保護機能と、実用上必要な耐薬品性とを共に満足するコーティング剤、更には反射防止性、防汚性、撥水性等の表面改質機能をも兼ね備えたコーティング剤について鋭意検討を重ねた結果、下記式(A)のフッ素原子を含む特定構造のジシラン化合物及び／又はその(部分)加水分解物、或いはこのジシラン化合物及び／又はその(部分)加水分解物に下記式(B)のフッ素原子置換有機基を含有する有機珪素化合物及び

／又はその（部分）加水分解物を混合した混合物或いはこの混合物の共加水分解物を使用した場合、得られる被膜は、耐薬品性及び耐擦傷性に優れたものであり、これらの特性に欠けるプラスチック基材等の保護被膜として有効であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

### 【0009】

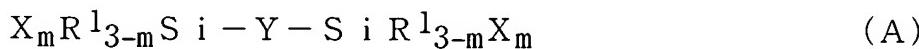
本発明により得られる被膜の屈折率は低くなるため、本被膜単独、或いは更に下層に屈折率の高い層を光学膜厚で設定することにより、反射防止性にも優れた被膜を形成することができる。この多層積層体は透明性にも優れるので、コンピューター、テレビ、プラズマディスプレイ等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板、透明プラスチックレンズ、各種計器のカバー、自動車、電車の窓ガラス等の撥水性、防汚性、指紋付着防止性、耐擦傷性に優れた反射防止性光学物品或いはフィルムにも適用できる。

### 【0010】

従って、本発明は、下記の保護被膜形成用コーティング剤組成物、及びそれを硬化して形成された保護被膜を有する被覆物品、並びに多層積層体を提供する。

請求項1：

下記式（A）

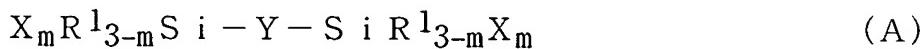


（式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の1価炭化水素基、Yはフッ素原子を1個以上含有する2価有機基、Xは加水分解性基、mは1、2又は3である。）

で示されるジシラン化合物又はその（部分）加水分解物を主成分として含有することを特徴とする保護被膜形成用コーティング剤組成物。

請求項2：

（i）下記式（A）



（式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～6の1価炭化水素基、Yはフッ素原子を1個以上含有する2価有機基、Xは加水分解性基、mは1、2又は3である。）

で示されるジシラン化合物又はその（部分）加水分解物に、必要により

（ii）下記式（B）

$R_f - SiX_3$

(B)

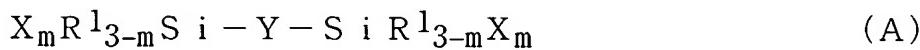
(式中、 $R_f$  はフッ素原子を 1 個以上含有する 1 値有機基、 $X$  は加水分解性基である。)

で示されるフッ素原子置換有機基を含有する有機珪素化合物又はその（部分）加水分解物

を混合してなり、上記 (i) 成分の含有率が 60 重量% 以上 100 重量% 以下であるものを主成分として含有することを特徴とする請求項 1 記載の保護被膜形成用コーティング剤組成物。

請求項 3：

(i) 下記式 (A)



(式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 6 の 1 値炭化水素基、 $Y$  はフッ素原子を 1 個以上含有する 2 値有機基、 $X$  は加水分解性基、 $m$  は 1、2 又は 3 である。)

で示されるジシラン化合物又はその（部分）加水分解物

(ii) 下記式 (B)



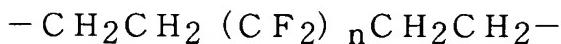
(式中、 $R_f$  はフッ素原子を 1 個以上含有する 1 値有機基、 $X$  は加水分解性基である。)

で示されるフッ素原子置換有機基を含有する有機珪素化合物又はその（部分）加水分解物

からなり、上記 (i) 成分の含有率が 60 重量% 以上 100 重量% 未満である混合物を共加水分解したものを主成分として含有することを特徴とする保護被膜形成用コーティング剤組成物。

請求項 4：

式 (A) の  $Y$  が、



(式中、 $n$  は 2 ~ 20 である。)

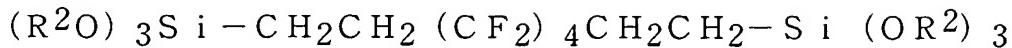
であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のコーティング剤組成物。

請求項 5：

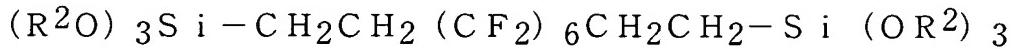
溶媒を、コーティング剤組成物中 50～99重量%含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

請求項 6：

式 (A) のジシラン化合物が、



又は



(式中、R<sup>2</sup>は炭素数 1～6 の 1 個炭化水素基である。)

であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

請求項 7：

硬化被膜の屈折率が、1.410 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載のコーティング剤組成物。

請求項 8：

透明基材上に、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の保護被膜形成用コーティング剤組成物の硬化被膜を耐薬品性膜として形成してなることを特徴とする被覆物品。

請求項 9：

透明基材上に、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の保護被膜形成用コーティング剤組成物の硬化被膜を反射防止膜として形成してなることを特徴とする被覆物品。

請求項 10：

透明基材上に、基材より高屈折率の被膜を形成し、更にその上に請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項記載の保護被膜形成用コーティング剤組成物の硬化被膜を反射防止膜として形成してなることを特徴とする被覆物品。

請求項 11：

透明基材と高屈折率の被膜との間に、耐擦傷性保護層を介在させたことを特徴とする請求項 10 記載の被覆物品。

請求項 12：

高屈折率の被膜中に、金属酸化物ゾルを含有することを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の被覆物品。

請求項 13：

金属酸化物ゾルが、少なくとも Ti、Sn、Ce、Al、Zr、In から選ばれる原子を含有する金属酸化物ゾルであることを特徴とする請求項 12 記載の被覆物品。

請求項 14：

高屈折率被膜を形成するコーティング剤が、熱硬化型又は光硬化型であることを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

請求項 15：

保護層を形成するコーティング剤が、熱硬化型又は光硬化型であることを特徴とする請求項 11 乃至 14 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

請求項 16：

透明基材が、有機樹脂及び／又はガラス、セラミックスなどの無機質基材であることを特徴とする請求項 8 乃至 15 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

請求項 17：

透明基材が、ポリカーボネート系樹脂、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂、トリアセチルセルロース系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂から選ばれるものであることを特徴とする請求項 8 乃至 15 のいずれか 1 項記載の反射防止性に優れた被覆物品。

請求項 18：

請求項 8 乃至 17 のいずれか 1 項記載の被覆物品の透明基材側に、更に粘着剤又は接着剤層を設け、その上に剥離膜を積層してなることを特徴とする多層積層体。

請求項 19：

透明基材がフィルムであることを特徴とする請求項 18 記載の多層積層体。

【0011】

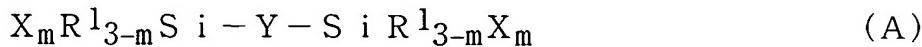
なお、本発明において、（部分）加水分解物とは、部分加水分解物であっても、完全加水分解物であってもよいことを示す。

また、請求項 1、2において主成分とは、溶剤を除く有効成分中 50 重量%以上、特に 70 重量%以上の割合で（i）成分が含まれていることを意味する。

### 【0012】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の保護被膜形成用コーティング剤組成物の（i）成分は、下記式（A）

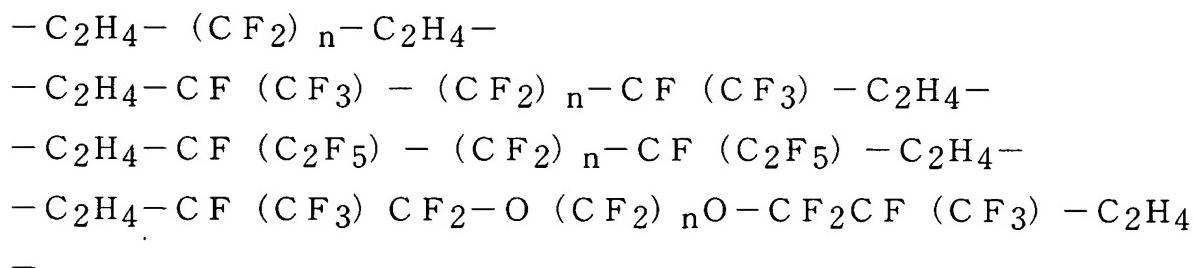


（式中、R<sup>1</sup>は炭素数 1～6 の 1 倍炭化水素基、Y はフッ素原子を 1 個以上含有する 2 倍有機基、X は加水分解性基、m は 1、2 又は 3 である。）

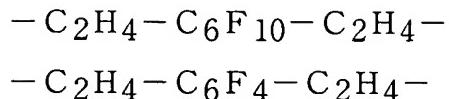
で示されるジシラン化合物又はその（部分）加水分解物である。

### 【0013】

ここで、Y は、フッ素原子を 1 個以上、好ましくは 4～50 個、特に好ましくは 8～24 個含有する 2 倍有機基を示し、具体的には下記のものを例示することができるが、これに限定されるものではない。



（但し、n は 2～20 である。）



### 【0014】

反射防止性、防汚性、撥水性等の諸機能を良好な基準で発現させるためには、フッ素原子を多量に含有していることが好ましい。また、パーフルオロアルキレン基は剛直なため、高硬度で耐擦傷性に富む被膜を得る目的のためには、フッ素原子をできるだけ多量に含有していることが好ましい。フッ素原子を多量に含有していれば、耐薬品性もよくなる。従って、Y としては下記の構造

$-CH_2CH_2(CF_2)_nCH_2CH_2-$   
 $-C_2H_4-CF(CF_3)-(CF_2)_n-CF(CF_3)-C_2H_4-$   
 (但し、nは2～20である。)

が好ましく、特に

$-CH_2CH_2(CF_2)_nCH_2CH_2-$  (n=2～20)  
 が好ましい。

### 【0015】

nとしては2～20の値を満たす必要があるが、より好ましくは4～12、特に好ましくは4～10の範囲を満たすのがよい。これより少ないと、反射防止性、防汚性、撥水性等の諸機能、及び耐薬品性を十分に得ることができない場合があり、多すぎると、架橋密度が低下するため十分な耐擦傷性を得られない場合が生ずる。

### 【0016】

R<sup>1</sup>は、炭素数1～6の1価炭化水素基を表す。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基等を例示することができる。良好な耐擦傷性を得るには、メチル基が好ましい。

### 【0017】

mとしては1、2又は3、好ましくは2又は3であり、特に高硬度な被膜にするには、m=3とするのがよい。

### 【0018】

Xは、加水分解性基を表す。具体例としては、Clなどのハロゲン原子、OR<sup>2</sup>(R<sup>2</sup>は炭素数1～6の1価炭化水素基)で示されるオルガノオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、イソプロペノキシ基などのアルケノキシ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基、メチルエチルケトキシム基等のケトオキシム基、メトキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基などを挙げることができる。これらの中でアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基のシラン化合物が取り扱い易く、加水分解時の反応の制御もし易いため、好ましい。

## 【0019】

以上を満たすジシラン化合物の具体例としては、下記のものが例示される。

- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_4-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_6-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_8-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_{10}-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_{16}-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(C_2H_5O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_4-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$$
- $$(C_2H_5O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_6-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$$
- $$(CH_3O)_2(CH_3)Si-C_2H_4-(CF_2)_4-C_2H_4-Si(CH_3)(OCH_3)_2$$
- $$(CH_3O)_2(CH_3)Si-C_2H_4-(CF_2)_6-C_2H_4-Si(CH_3)(OCH_3)_2$$
- $$(CH_3O)(CH_3)_2Si-C_2H_4-(CF_2)_4-C_2H_4-Si(CH_3)_2(OCH_3)$$
- $$(C_2H_5O)(CH_3)_2Si-C_2H_4-(CF_2)_6-C_2H_4-Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-CF(CF_3)--(CF_2)_4-CF(CF_3)-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-CF(CF_3)--(CF_2)_8-CF(CF_3)-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-CF(CF_3)--(CF_2)_{12}-CF(CF_3)-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$

これらの中でも、好ましくは、

- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_4-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_6-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(CH_3O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_8-C_2H_4-Si(OCH_3)_3$$
- $$(C_2H_5O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_4-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$$
- $$(C_2H_5O)_3Si-C_2H_4-(CF_2)_6-C_2H_4-Si(OC_2H_5)_3$$

の各ジシラン化合物を使用するのがよい。

### 【0020】

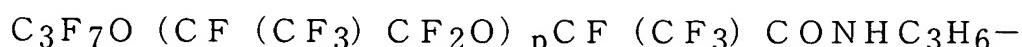
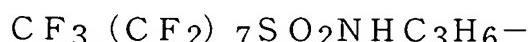
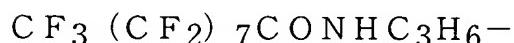
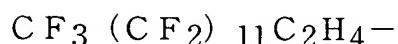
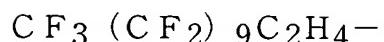
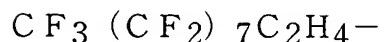
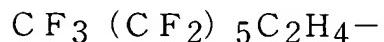
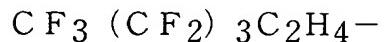
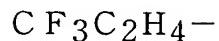
次に、式（A）のジシラン化合物と併用可能な（i i）成分は、下記式（B）で示されるフッ素原子置換有機基を含有する有機珪素化合物又はその（部分）加水分解物である。



（式中、 $R_f$  はフッ素原子を 1 個以上含有する 1 値有機基、 $X$  は加水分解性基である。）

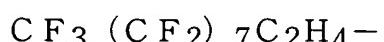
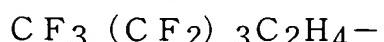
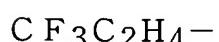
### 【0021】

ここで、 $R_f$  はフッ素原子を 1 個以上、好ましくは 3 ~ 25 個、特に好ましくは 3 ~ 17 個含有する 1 値有機基を示し、具体的には下記のものを例示することができます。



（但し、 $p$  は  $p \geq 1$ 、特に 1 ~ 3 である。）

これらの中でも、



が極性部分を含んでいないため好ましい。Xは、前述の通りである。

### 【0022】

以上を満たすフッ素原子置換有機基を含有する有機珪素化合物の具体例としては、下記のものが例示される。

$\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONHC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{OCOC}_2\text{H}_4\text{SC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{OCONHC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NH}\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CONHC}_3\text{H}_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

(但し、pは $p \geq 1$ である。)

これらの中でも、下記のものが好ましい。

$\text{CF}_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

### 【0023】

本発明においては、(i)成分を(ii)成分と併用せず、単独で用いることができるが、(i)成分と(ii)成分とを混合して使用する場合、(i)成分の含有率を60重量%以上100重量%未満とすることが必要である。(i)成

分の含有率が 60 重量% 未満であると、架橋密度が低下し、良好な耐擦傷性が得られないため、保護被膜としての機能が不十分となり、好ましくない。より好ましくは (i) 成分の含有率が 95 重量% 以上であるのがよい。また、(ii) 成分の添加効果の点から、(i) 成分の含有率は、99.5 重量% 以下であることが好ましい。

また、本発明においては、上記 (i) 成分と (ii) 成分との混合物を共加水分解したものを使用してもよい。

#### 【0024】

本発明のコーティング剤組成物は、(i) 成分単独又は (i) 成分と (ii) 成分との混合物もしくはその共加水分解物を主成分とするが、求める諸特性に影響を与えない範囲で、下記有機珪素化合物又はその（部分）加水分解物を使用することができる。

#### 【0025】

(i)、(ii) 成分と併用することが可能な有機珪素化合物としては、テトラエトキシシラン等のシリケート類、メチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等のアルキルシラン類、フェニルトリメトキシシラン等のフェニルシラン類、 $\gamma$ -アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤類等の各種化合物を挙げることができる。特に、テトラアルコキシシランは、架橋密度を上げる効果があるため、耐擦傷性を向上させる目的で併用する場合には有効だが、被膜を親水性化する傾向があり、防汚性、撥水性等の諸機能、及び耐薬品性を低下させることがあるため、多量に使用するのは避けた方がよく、(i) 成分又は (i)、(ii) 成分の合計量 100 重量部に対して 5 重量部以下、特に 2 重量部以下、とりわけ 1 重量部以下であることが好ましい。

#### 【0026】

上述した式 (A)、(B) の化合物、或いは上記 (i)、(ii) 成分と併用可能な有機珪素化合物は、このままで使用してもよいし、（部分）加水分解した

形、或いは下記溶剤中で加水分解した形で使用してもよい。コーティング後の硬化速度を高める観点からは、（部分）加水分解した形で使用する方が好ましい。加水分解に使用する水の量は、 $(H_2O/Si-X)$  のモル比が 0.1 ~ 1.0 の量比で使用するのがよい。

### 【0027】

加水分解は、従来公知の方法を適用することができ、この加水分解用触媒或いは加水分解・縮合硬化用触媒として、塩酸、酢酸、マレイン酸等の酸類、水酸化ナトリウム（NaOH）、アンモニア、トリエチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン等のアミン化合物、及びアミン化合物の塩類、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウム塩等の塩基類、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムのようなフッ化塩、固体酸性触媒或いは固体塩基性触媒（例えばイオン交換樹脂触媒など）、鉄-2-エチルヘキソエート、チタンナフテート、亜鉛ステアレート、ジブチル錫ジアセテートなどの有機カルボン酸の金属塩、テトラブトキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン、ジブトキシー（ビス-2,4-ペンタンジオネート）チタン、ジ-i-プロポキシ（ビス-2,4-ペンタンジオネート）チタンなどの有機チタンエステル、テトラブトキシジルコニウム、テトラ-i-プロポキシジルコニウム、ジブトキシー（ビス-2,4-ペンタンジオネート）ジルコニウム、ジ-i-プロポキシ（ビス-2,4-ペンタンジオネート）ジルコニウムなどの有機ジルコニウムエステル、アルミニウムトリイソプロポキシド等のアルコキシアルミニウム化合物、アルミニウムアセチルアセトナート錯体等のアルミニウムキレート化合物等の有機金属化合物、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノアルキル置換アルコキシシランが例示され、これらを単独で又は混合して使用してもよい。

### 【0028】

この触媒の添加量は、（部分）加水分解されるべき化合物 100 重量部に対し、0.01 ~ 1.0 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1 重量部である。この量が 0.0

1重量部よりも少ないと、反応完結までに時間がかかりすぎたり、反応が進行しない場合がある。また、10重量部を超えると、コスト的に不利であり、得られる組成物或いは硬化物が着色してしまったり、副反応が多くなる場合がある。

### 【0029】

更に、本発明のコーティング剤組成物には、被膜の硬度、耐擦傷性、導電性等の物性を調整することを目的として、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化スズ、酸化インジウム、或いはこれらの複合酸化物等の無機酸化物微粒子、またこれらの中空状ゾルを配合してもよい。この中で、被膜を低屈折率に維持したい場合には、コロイダルシリカ、中空状シリカゾルを使用するのが好ましい。好適な無機微粒子は、その平均一次粒子径が0.001～0.1μmであることが好ましく、更に好ましくは0.001～0.05μmとされる。平均一次粒子径が0.1μmを超える場合には、調製される組成物によって形成される硬化被膜の透明性が低下する傾向がある。これらの無機酸化物微粒子は、その表面をシラン系、チタン系、アルミニウム系、或いはジルコニウム系カップリング剤等の有機金属化合物で処理したものを使用してもよい。

### 【0030】

無機酸化物微粒子を配合する場合、その添加量は、上記(i)成分又は(ii)、(iii)成分の合計100重量部あたり、固形分換算で0～30重量部であり、好ましくは0.1～10重量部である。無機酸化物微粒子の添加量が30重量部を超える場合には、調製される組成物によって形成される硬化被膜の透明性が低下する傾向がある。

### 【0031】

無機酸化物微粒子は、通常、分散媒中に分散された状態で使用される。ここに、分散媒としては、水及び有機溶剤を挙げることができる。無機酸化物微粒子の分散媒として水を使用する場合には、当該分散媒のpHが2～10、好ましく3～7に調整されていることが好ましい。無機酸化物微粒子の分散媒として好適な有機溶剤としては、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテルなどのアルコール類、

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸ブチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどのエーテル類、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル等の $\beta$ -ジケトン、 $\beta$ -ケトエステルを挙げることができ、これらの中で、アルコール類及びケトン類が好ましい。これら有機溶剤は、単独で又は2種以上混合して分散媒として使用することができる。

### 【0032】

本組成物は溶剤により希釈して使用することができる。この溶剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、キシレン、トルエン等が挙げられる。溶剤の添加量は任意だが、塗装のし易さ、コーティング膜厚の制御のし易さ、及びコーティング液の安定性を考慮すれば、コーティング液中の溶剤の含有量は50～99重量%であるのが好ましく、特に好ましくは70～98重量%である。

### 【0033】

上記方法にて得られた本発明のコーティング剤組成物に、更に有機系及び無機系の紫外線吸収剤、レベリング剤、系内のpHをシラノール基が安定に存在しやすいpH2～7に制御するための緩衝剤、例えば、酢酸-酢酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸などの任意成分が含まれていてもよい。

### 【0034】

なお、本発明のコーティング剤組成物は、各種基材に塗布した後、硬化することによって硬化被膜を形成して用いられるが、この場合、硬化に際しては先に述

べた加水分解用触媒或いは加水分解・縮合硬化用触媒と同様の硬化触媒を触媒量用いて常法に従って硬化することができる。

### 【0035】

本発明によるコーティング剤組成物によって基材表面に形成される硬化被膜の膜厚は、通常 $0.01 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 8.0 \mu\text{m}$ とされる。反射防止等の機能を付与するためには、その目的を達成する $0.1 \mu\text{m}$ 程度の光学膜厚に調整すればよい。本組成物を基材表面にコーティングする方法としては、ディッピング法、スピンドルコート法、フローコート法、ロールコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法など特に限定されるものではないが、膜厚の制御を容易に行うことができることから、ディッピング法、スプレーコート法及びロールコート法で所定の膜厚になるよう行うのが好ましい。このように、各種基材に塗布した後、加熱による硬化や紫外線による硬化等により硬化被膜を形成することができる。

### 【0036】

本発明のコーティング剤組成物により得られる保護被膜を反射防止用途に適用する場合、硬化被膜の屈折率が $1.410$ 以下であることが好ましい。これ以下であれば、単独の層でアンチグレア層として応用が可能である。より好ましくは、屈折率が $1.400$ 以下である。

### 【0037】

本発明によるコーティング剤組成物を塗装する透明基材は、ガラス、セラミックス、各種プラスチックが好適である。プラスチックの具体例としては、光学的特性に優れるものであれば全て適用可能であるが、ポリカーボネート系樹脂、PET等のポリアルキレンテレフタレート樹脂、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース樹脂、アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリアリレート樹脂等の液晶性樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、トリメチルペンテン、ポリビニルノルボルネン等のポリオレフィン樹脂、及びこれらの複合化樹脂を例示することができるが、これに限定されるものではない。特に好ましくは、ポリカーボネート

樹脂、P E T等のポリアルキレンテレフタレート樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂である。透明基材は、成型部品、板状、フィルム状のいずれでもよい。塗装の作業性の容易さから、フィルム状のものがより好ましい。

#### 【0038】

本発明によるコーティング剤組成物によって基材表面に形成される硬化被膜上に、各種撥油性防汚被膜を更に積層してもよい。即ち、本発明による反射防止性部品を使用する際付着する指紋等の油性汚れの付着防止、付着した汚れを容易に除去することを目的に、撥油性防汚被膜を設けることができる。

#### 【0039】

本発明のコーティング剤組成物を塗装・被覆した透明基材を、優れた耐擦傷性及び耐薬品性を備えた反射防止性部品として使用する際、別の透明基材に貼り付けて使用することも可能である。他の基材に貼付して使用するために、基材のコーティング剤を被覆した側と反対側に、従来公知のアクリル系、エポキシ系、ポリイミド系、或いはシリコーン系接着剤、感圧接着剤を設けてもよい。特にアクリル系、シリコーン系が好ましい。この層の膜厚は $1 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲であればよい。薄すぎると良好な接着力が得られず、厚すぎると経済的に不利となり好ましくない。更にこの上に表面保護用の保護プラスチックシートを設けてもよい。

#### 【0040】

次に、反射防止性部品として使用する場合、その反射防止性を高める目的で、本発明のコーティング剤組成物の硬化被膜と透明基材との間に、この透明基材より高屈折率の被膜層を形成、介在させることができ、更には、この高屈折率の被膜と透明基材との間に耐擦傷性保護層を形成、介在させることができる。

#### 【0041】

この場合、この高屈折率の被膜層（高屈折率硬化層）を形成する硬化性樹脂としては、従来公知の熱可塑性樹脂、湿気硬化性、熱硬化性、或いは光硬化性の有機樹脂やシリコーン樹脂を適用することができる。湿気硬化性、熱硬化性、或いは光硬化性樹脂としては、熱硬化性アクリル樹脂、湿気硬化性アクリル樹脂、熱

可塑性アクリル樹脂、UV／EB硬化性アクリル樹脂、シランやシロキサンで変性したアクリル樹脂、ウレタン樹脂、UV／EB硬化性エポキシ樹脂、熱硬化性シリコーン樹脂、湿気硬化性シリコーン樹脂、UV／EB硬化性シリコーン樹脂などを例示することができる。これらの中で、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂が好ましく、特に、各種加水分解性シラン化合物を加水分解し、或いは更に（部分）加水分解縮合させて得られるシリコーン樹脂が、得られる被膜の硬度が高く、本発明による保護被覆層との密着性にも優れるため好ましい。また、UV硬化性アクリル樹脂、エポキシ樹脂、或いはシリコーン樹脂も、得られる被膜の密着性に優れ、生産性の高さから好ましい。

#### 【0042】

紫外線、電子線等の光／放射線を照射して重合させる系では、光重合開始剤を添加し、光重合を行わせるのが好ましい。光重合開始剤としてはアリールケトン系光重合開始剤（例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、アルキルアミノベンゾフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール類、ベンゾイルベンゾエート類、 $\alpha$ -アシロキシムエステル類など）、含硫黄系光重合開始剤（例えば、スルフィド類、チオキサントン類など）、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、その他の光重合開始剤がある。

#### 【0043】

また、光重合開始剤はアミン類などの光増感剤と組み合わせても使用できる。具体的な光重合開始剤としては、例えば以下のような化合物がある。4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、1-{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-{4-(メチルチオ)フェニル}-2-モルホリノプロパン-1-オン、ベンジル、ベンゾイン、ベン

ジインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、9, 10-フェナントレンキノン、カンファーキノン、ジベンゾスペロン、2-エチルアントラキノン、4', 4'', -ジエチルイソフタロフェノン、 $\alpha$ -アシロキシムエステル、フェニルグリオキシル酸メチル、4-ベンゾイル-4' -メチルジフェニルスルフィド、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスфинオキシド、ベンゾイルジフェニルホスфинオキシド、2, 6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスфинオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスфинオキシドなどである。

#### 【0044】

上記高屈折率硬化層には、高硬度であることと、屈折率ができるだけ高いことが求められる。種々検討した結果、本高屈折率硬化層には、高屈折率の金属酸化物ゾルを配合し、屈折率を1.60以上にすることが好ましい。屈折率を高める目的で配合する金属酸化物ゾルは、屈折率が1.60以上の高屈折率超微粒子を使用するのがよい。この高屈折率金属酸化物ゾルとしては、平均粒径が1~100nm、特に1~50nmの高屈折率金属酸化物ゾルが好ましい。高屈折率金属酸化物ゾルを配合する場合、その配合量は特に限定されないが、配合する目的を十分達成するためには、高屈折率硬化層を形成する組成物の上記硬化性樹脂100重量部に対して5~500重量部が好ましい。特に好ましくは70~250重量部である。配合量が500重量部より多いと硬化被膜にヘーズが発生するなどの問題を生じ易くなるおそれがある。また、5重量部より少ないと屈折率が高くならない場合が生ずる。

### 【0045】

高屈折率金属酸化物ゾルは、上記硬化性樹脂の硬化物の屈折率よりも高く、かつ屈折率1.60以上であることが高屈折率の硬化物層の屈折率を上げる意味で好ましい。具体的なものとしては、ZnO ( $n = 1.90$ )、TiO<sub>2</sub> ( $n = 2.3 \sim 2.7$ )、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $n = 1.71$ )、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n = 1.87$ )、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n = 1.95$ )、ZrO<sub>2</sub> ( $n = 2.05$ )、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n = 1.63$ )、InとSnの混合酸化物であるITO ( $n = 1.95$ )などの金属酸化物、及びこれらの成分を含む複合酸化物からなる高屈折率金属酸化物ゾルが好ましい。その他In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの金属酸化物ゾルなども使用できる。特に、屈折率が高くなるTi原子を含むものの適用が好ましい。これら高屈折率金属酸化物ゾルは分散安定性を向上させる意味で表面がシラン化合物、或いは有機官能性基を含有するシランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機官能性基含有アクリルポリマー等で修飾されたものでもよい。

### 【0046】

高屈折率金属酸化物ゾルを分散させる分散媒としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等を適用することができる。

### 【0047】

上記高屈折率硬化用組成物は溶剤により希釈し、使用してもよい。この溶剤としては、メタノール、エタノール、ジアセトンアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、キシレン、トルエン等が挙げられる。

### 【0048】

更に必要に応じ、従来のコーティング剤に用いられる公知の添加剤、例えばレ

ペーリング剤などを配合しても差し支えない。

#### 【0049】

形成される高屈折率硬化用組成物の硬化被膜（高屈折率硬化層）の膜厚は、反射防止性等の光学特性を維持するために屈折率に応じた薄膜としなければならないが、通常 $0.02\sim3\mu m$ とされ、好ましくは $0.05\sim0.5\mu m$ とされる。

#### 【0050】

次いで、良好な耐擦傷性を得るために、透明基材と高屈折率層との間に設けてもよい保護層について説明する。

#### 【0051】

保護層は、ポリカーボネート樹脂、P E Tなどのポリアルキレンテレフタレート樹脂、トリアセチルセルロースなどのセルロース樹脂、ガラス等の各種透明基材に対して優れた密着性を有し、かつ一定膜厚以上の膜厚とした場合、良好な硬度を示すものでなくてはならない。熱可塑性アクリル系樹脂、U V/E B硬化性のアクリル系樹脂、或いはエポキシ基等の有機官能性基を含有するシリコーン樹脂を保護層として採用するのがよく、熱硬化性又は光硬化性のものがよく、特に作業性を考慮するとアクリル系樹脂の方が好ましい。その具体例としては、下記のものを例示することができる。

- (A) 放射線重合性組成物、特に（メタ）アクリル官能性基を有する有機珪素化合物を含有する組成物を放射線重合し硬化させた層。
- (B) アクリル系重合体を含有する組成物、特に加水分解性シリル基を含有するアクリル系重合体を含有する組成物を硬化させた層。
- (C) アクリル系重合体、特に耐熱性に優れ、硬度が高い共重合成分としてメチルメタクリレートを主成分とする熱可塑性アクリル系樹脂からなる層。

#### 【0052】

更に、被膜の硬度、耐擦傷性、導電性等の物性を調整することを目的として、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化スズ、酸化インジウム、或いはこれらの複合酸化物等の無機酸化物微粒子を配合してもよく、コロイダルシリカが特に好ましい。これらの無機酸化

物微粒子は、その表面をシラン系、チタン系、アルミニウム系、或いはジルコニウム系カップリング剤等の有機金属化合物で処理したものを使用してもよい。

### 【0053】

無機酸化物微粒子を配合する場合、その添加量は、上記樹脂100重量部あたり、固形分換算で0.1～80重量部であり、好ましくは1～50重量部である。無機酸化物微粒子の添加量が80重量部を超える場合には、調製される組成物によって形成される硬化被膜の透明性が低下する傾向があり、好ましくない。

### 【0054】

上記保護層に、基材の光劣化を抑制する目的で、通常の紫外線吸収剤を加えてよい。この紫外線吸収剤としては、酸化チタン微粒子、酸化亜鉛微粒子等の無機系紫外線吸収剤、及び下記有機系紫外線吸収剤が好ましい。

### 【0055】

有機系紫外線吸収剤としては、主骨格がヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系である化合物誘導体が好ましい。更に側鎖にこれら紫外線吸収剤を含有するビニルポリマーなどの重合体でもよい。具体的には、2, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ベンジロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジエトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジプロポシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ブロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ブロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-t-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2

－シアノ－3，3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル－2-シアノ－3，3-ジフェニルアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4，6-ジフェニルトリアジン、4-(2-アクリロキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノンの重合体、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの重合体等が例示される。また、これらの有機系紫外線吸収剤は2種以上併用してもよい。

#### 【0056】

保護層の膜厚としては、良好な耐擦傷性が得られるならば特に限定されるものではなく、0.1～10 μmの範囲にあればよい。薄すぎると良好な耐擦傷性が得られず、厚すぎるとクラックが発生し易いため適さない。より好ましくは、0.2～5 μmの範囲を満たすのがよい。

#### 【0057】

本発明の保護被膜形成用コーティング剤組成物により得られる被膜の屈折率は低くなるため、本被膜単独、或いは更に下層に屈折率の高い層を光学膜厚で設定することにより、反射防止性にも優れた被膜を形成することができる。この多層積層体は透明性にも優れるので、コンピューター、テレビ、プラズマディスプレイ等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板、透明プラスチックレンズ、各種計器のカバー、自動車、電車の窓ガラス等の撥水性、防汚性、指紋付着防止性、耐擦傷性に優れた反射防止性光学物品或いはフィルムにも適用できる。

#### 【0058】

##### 【実施例】

以下、合成例、及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において%は重量%、部は重量部を示し、平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(以下、GPCという)によるポリスチレン換算の数平均分子量を示す。

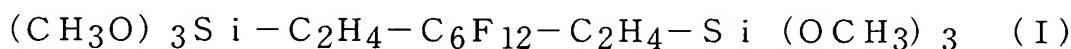
#### 【0059】

##### [合成例 1]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1リットルフラスコに、下記ジシラン化合物(I) 29.9 g (0.05モル)、及びt-ブタノール125 gを仕

込み、25℃で攪拌しているところに、0.1N酢酸水10gを10分かけて滴下した。更に25℃で20時間攪拌し、加水分解を終了し、ここに縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート2g、レベリング剤としてポリエーテル変性シリコーン1gを加え、更に30分間攪拌し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（A）を得た。

この溶液に、エタノール670g、プロピレングリコールモノメチルエーテル40g、ジアセトンアルコール40gを加えて希釈し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（A）-dを調製した。

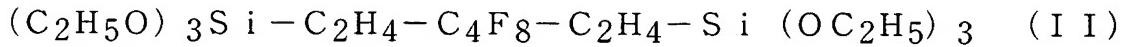


#### 【0060】

##### [合成例2]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、下記ジシラン化合物（II）29.1g（0.05モル）、エタノール125gを仕込み、25℃で攪拌しているところに、陽イオン交換樹脂ピューロライト1gを加え、水10gを10分かけて滴下した。更に25℃で20時間攪拌し、加水分解を終了した。イオン交換樹脂を濾別した後、縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート2g、レベリング剤としてポリエーテル変性シリコーン1gを加え、更に30分間攪拌し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（B）を得た。

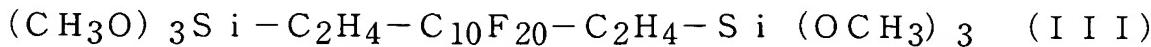
この溶液に、エタノール650g、プロピレングリコールモノメチルエーテル50g、及びジアセトンアルコール50gを加えて希釈し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（B）-dを得た。



#### 【0061】

##### [合成例3]

合成例1において、ジシラン化合物（I）の代わりに、ジシラン化合物（II）39.9g（0.05モル）を用いて、合成例1の（A）-dと同様に実施し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（C）-dを得た。



#### 【0062】

## [合成例4]

合成例1において、ジシラン化合物（I）の代わりに、ジシラン化合物（I）  
23.9 g（0.04モル）とCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>（IV）2  
.2 g（0.01モル）の混合物を用いて、合成例1の（A）-dと同様に実施  
し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（D）-dを得た。

## 【0063】

## [合成例5]

合成例1において、ジシラン化合物（I）の代わりに、ジシラン化合物（I）  
28.7 g（0.048モル）とC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>（V）  
1.1 g（0.002モル）の混合物を用いて、合成例1の（A）-dと同様に  
実施し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（E）-dを調製した。

## 【0064】

## [合成例6]（比較例）

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた3リットルフラスコに、ジシラン化  
合物（I）9.0 g（0.015モル）、上記含Fシラン（V）11.4 g（0  
.02モル）、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>2.3 g（0.015モル）、及びt-ブタノ  
ール570 gを仕込み、25℃で攪拌しているところに、1%塩酸水3.7 gを  
加え、25℃で24時間攪拌し、保護被膜形成用コーティング剤溶液（F）を調  
製した。

## 【0065】

## [合成例7]（比較例）

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた3リットルフラスコに、ジシラン化  
合物（VI）22.5 g（0.025モル）、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメ  
トキシシラン5.9 g（0.025モル）、及びジアセトンアルコール520 g  
を仕込み、10℃以下に維持しながら攪拌しているところに、1%酢酸水3.4  
gを10分間で滴下し、10℃以下で1時間、25℃で5日間攪拌した。その後  
、縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート1.1 gを加え、保護被膜  
形成用コーティング剤溶液（G）を調製した。

(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C<sub>8</sub>F<sub>16</sub>CF(CF<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Si(

$\text{OCH}_3)_3$ 

(V I)

## 【0066】

## [合成例8] (比較例)

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた0.1リットルフラスコに、上記含Fシラン(V) 2.84 g (0.005モル)、上記含Fシラン(IV) 7.2 g (0.033モル)、Si( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )<sub>4</sub> 2.6 g (0.013モル)及びイソブタノール5 g を仕込み、室温攪拌下0.2Nの酢酸水3 g を5分かけて滴下した。更に、アセチルアセトナート0.1 g を仕込み、室温で8時間攪拌し、加水分解縮合を終了させた。

この溶液10 g に、ジアセトンアルコール15 g、エタノール150 g、及びポリエーテル変性シリコーン0.1 g を加え、保護被膜形成用コーティング剤溶液(H) を調製した。

## 【0067】

## [合成例9] (比較例)

合成例1において、ジシラン化合物(I) の代わりに、ジシラン化合物(I) 12.0 g (0.02モル) と上記含Fシラン(V) 17.0 g (0.03モル) の混合物を用いて、以下合成例1の(A) と同様に実施し、保護被膜形成用コーティング溶液(J) を調製した。

## 【0068】

## [合成例10]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた2リットルフラスコに、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 236.3 g (1.00モル)、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルジエトキシシラン 74.5 g (0.30モル)、1次粒子径が20 nmで重量構成比が TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>=85/3/12 の有効成分量が30%のメタノール分散ゾル 700 g を仕込み、室温で攪拌しているところに、0.1N酢酸水70 g を1時間かけて滴下した。更に室温で5時間攪拌し、加水分解を終了した。ここに、ジアセトンアルコール150 g、縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート2 g、レベリング剤としてポリエーテル変性シリコーン2 g を加え、更に30分間攪拌し、高屈折率ゾルを含有するシリコ-

ン溶液を調製した。この溶液100gに、エタノール600gを加え、加熱硬化型の高屈折率層形成用コーティング剤（K）を調製した。

### 【0069】

#### [合成例11]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1リットルフラスコに、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン82.0g(0.35モル)、 $\gamma$ -アクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン32.7g(0.15モル)、テトラエトキシシラン104.2g(0.50モル)、及びイソブタノール50gを仕込み、10°Cで攪拌しているところに、0.1N酢酸水65gを1時間かけて滴下した。更に室温で5時間攪拌し、加水分解を終了した。ここに、ジアセトンアルコール150g、縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート1g、レベリング剤としてポリエーテル変性シリコーン1gを加え、更に30分間攪拌し、アクリル官能性基を含有するシリコーン溶液（L）を調製した。

こうして得たシリコーン溶液（L）100gに、多官能アクリル成分としてトリメチロールプロパントリアクリレート50g、プロピレングリコールモノメチルエーテル50g、光重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン1gを加えて攪拌した。これにより、UV硬化型の保護層形成用コーティング剤溶液（M）を得た。

### 【0070】

#### [合成例12]

アクリル官能性基を含有するシリコーン溶液（L）100gに、1次粒子径が20nmで重量構成比がTiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>=85/3/12の有効成分量が30%のメタノール分散ゾル80g、トリメチロールプロパントリアクリレート10g、縮合触媒としてアルミニウムアセチルアセトナート1g、レベリング剤としてポリエーテル変性シリコーン1g、光重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン1gを加え、室温で攪拌した。

こうして得たシリコーン溶液100gに、エタノール500gを加えて希釈し、UV硬化型の高屈折率層形成用コーティング剤（N）を調製した。

## 【0071】

## [合成例13]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1リットルフラスコに、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン24.8 g (0.10モル)、イソプロパノール450 g を仕込み、水分散のコロイダルシリカ（有効成分=20%）300 g を滴下した。ここにテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.1 g を加え、50°Cで3時間加熱攪拌した。この方法で、メタクリル官能性シランで表面処理したシリカゾルを得た。

この表面処理シリカゾル100 g に、アクリル官能性基を含有するシリコーン溶液 (L) 40 g、トリメチロールプロパントリアクリレート40 g、ヘキサメチレンジオールジアクリレート20 g、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン1 g を加えて攪拌した。これにより、UV硬化型の保護層形成用コーティング剤溶液 (P) を調製した。

## 【0072】

## [合成例14]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1リットルフラスコに、ジアセトンアルコールとメチルイソブチルケトンの2:1の混合溶剤330 g を仕込み、80°Cまで昇温させた。窒素雰囲気下、加熱攪拌している上記溶媒中に、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン24.8 g (0.10モル)、メチルメタクリレート180 g (1.80モル)、グリシジルメタクリレート14.2 g (0.10モル)、及びアゾビスイソブチロニトリル2 g を混合したものを、30分を要して滴下した。更に80°Cで加熱攪拌を5時間行った。これにより、数平均分子量125,000のアクリルポリマーを含有する加水分解性シリル基を含有するアクリルポリマーの溶液が得られた。

## 【0073】

これとは別に、メチルトリメトキシシラン136 g (1.00モル) とイソプロパノール72 g を混合した溶液に、室温で0.1N酢酸水60 g を30分を要して滴下した。滴下終了後、この溶液に、上記アクリルポリマー溶液200 g、縮合触媒として蟻酸ナトリウム0.1 g、酢酸10 g、レベリング剤としてポリ

エーテル変性シリコーン1 gを加えて攪拌混合し、有効成分31%の加熱硬化型の保護層形成用コーティング剤溶液（Q）を調製した。

#### 【0074】

##### [合成例15]

合成例3と同様にして、混合溶剤370gに対して、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシラン24.8g（0.20モル）、メチルメタクリレート160g（1.60モル）、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール64.6g（0.20モル）及びアズビスイソブチロニトリル2gを混合したものを滴下し、数平均分子量103,000のアクリルポリマーを含有する溶液が得られた。

この溶液100gに、 $\gamma$ -アミノエチルーアミノプロピルトリメトキシラン1.00モルと $\gamma$ -グリシドキシプロピルジメトキシラン2.00モルとをヘキサメチルジシラザン3.00モル共存下に開環反応させ、更に無水酢酸2.00モルを反応させた接着性向上剤を20%含有するメチルイソブチルケトン溶液10gを加え、湿気硬化型の保護層形成用コーティング剤溶液（R）を調製した。

#### 【0075】

##### [合成例16]

数平均分子量200,000のポリメチルメタクリレート樹脂を30%含有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液100gに、2,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン3g、更にジアセトンアルコール150gを加え、溶解するまで攪拌し、熱可塑性の保護層形成用コーティング剤溶液（S）を調製した。

#### 【0076】

##### 塗装方法

透明樹脂板としては厚さ0.5mm、10cm×10cmの大きさのPC樹脂及びアクリル樹脂板を用い、フィルムとしては厚さ50μm、10cm×10cmの大きさのPETフィルムを用いて、表面を清浄化した透明樹脂板又はフィルムに、所定の膜厚となるようにバーコーターを用いて塗布するか又は浸漬法で塗

布した。

保護被膜形成用コーティング剤溶液を単独塗装する場合は、硬化被膜の膜厚を2~3 μmになるように塗装した。

多層に積層する場合は、保護層として3~5 μm、高屈折率層として0.1~0.3 μm、低屈折率層（保護被膜形成用コーティング剤溶液の硬化被膜）として0.1~0.3 μmになるように塗装した。

#### 硬化条件

##### (1) 热硬化させる場合

溶液を塗布後、風乾により溶剤分を揮発させ、80~120°Cの熱風循環オーブン中で5~30分間保持し、硬化させた。

##### (2) 紫外線硬化させる場合

高压水銀灯を用いて、200 mJ/cm<sup>2</sup>を3回繰り返して照射し、硬化させた。

各層を積層させる場合、下地となる層を硬化させてから、上層を塗布、硬化させた。

### 【0077】

各種物性の測定及び評価は、以下の方法により行った。

#### 耐擦傷性試験

##### (方式-1)

往復式引掻き試験機（（株）ケイエヌテー製）にスチールワール#0000を装着し、荷重100 g/cm<sup>2</sup>下で、10往復させた後のキズの本数を測定した。

#### <評価の基準>

◎：0本

○：1~2本

△：3~5本

×：6本以上

##### (方式-2)

方式-1において、スチールワールの代わりにネル布を装着し、1kg荷重の

条件で1,000回往復させた後のキズの本数を測定した。

<評価の基準>

○：キズ無し

△：曇り有り

×：剥離有り

硬化被膜の密着性

J I S K 5 4 0 0 に準拠し、サンプルをカミソリの刃で1mm間隔の縦横1  
1本ずつ切り目を入れて100個のゴバン目をつくり、市販セロハンテープをよ  
く密着させた後、90度手前方向に急激に剥がした時、被膜が剥離せずに残存し  
たます目数(X)をX/100で表示した。

被膜の屈折率

プリズムカプラー(セキテクノトロン(株)製)で屈折率を測定した。

反射防止性

目視により反射防止性を確認した。

<評価の基準>

○：良好

△：不良

耐薬品性

被膜上に、下記薬剤を1滴垂らすか又は薬剤を塗布し、1昼夜放置後薬剤を除  
去し、その表面状態を目視で観察した。

<評価の基準>

○：変化無し

△：跡形が残る

×：被膜溶解

**【0078】**

[実施例1～3]

アクリル樹脂板及びP C板に、保護層用コーティング剤として合成例1, 2で  
得られた保護被膜形成用コーティング剤溶液(A)及び(B)を各々単層で塗装  
した。これら積層体の被膜特性を上記した測定方法及び評価方法により確認した

。結果を表1に示す。

### 【0079】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
基材		アクリル板	アクリル板	PC板
コーティング剤		(A)	(B)	(A)
耐擦傷性試験	方式-1	◎	◎	◎
	方式-2	○	○	○
硬化被膜の密着性		100／100	100／100	100／100
耐薬品性	0.1N NaOH	○	○	○
	マイペット*	○	○	○
	ニベア*	○	○	○
	マジックリン*	○	○	○
	エタノール	○	○	○
被膜の屈折率		1.399	1.389	1.399

\*花王株式会社製商品名

### 【0080】

表1の結果から、本発明による保護被膜形成用コーティング剤組成物により得られる被膜は、耐擦傷性並びに耐薬品性が良好で、更に被膜の屈折率も1.400以下であった。

### 【0081】

#### 〔実施例4～8、比較例1～4〕

PETフィルムに、上記合成例1～16で得られた保護層形成用コーティング剤溶液(M, P, Q, R, S)、高屈折率層形成用コーティング剤溶液(N, K)、保護被膜形成用コーティング剤溶液((A)-d, (B)-d, (C)-d, (D)-d, (E)-d, F, G, H, J)を順次塗装・硬化して積層体を作製した。これら積層体の被膜特性を上記した測定方法及び評価方法により確認した。結果を表2に示す。

### 【0082】

【表2】

		実施例					比較例			
		4	5	6	7	8	1	2	3	4
保護層	M	P	Q	R	S	M	M	M	M	
高屈折率層	K	N	K	N	N	K	K	K	K	
コーティング剤	(A) -d	(B) -d	(C) -d	(D) -d	(E) -d	F	G	H	J	
耐擦傷性試験	方式-1	◎	◎	◎	◎	○	×	△	×	
	方式-2	○	○	○	○	○	△	○	×	
密着性(X/100(個))	100	100	100	100	100	90	100	100	30	
耐薬品性	0.1N NaOH	○	○	○	○	○	×	△	×	○
	マイペット	○	○	○	○	○	△	○	△	○
	ニベア	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	マジックリン	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	エタノール	○	○	○	○	○	○	○	△	○
反射防止性	○	○	○	○	○	○	△	○	○	

## 【0083】

表2の結果から、本発明による保護被膜形成用コーティング剤組成物により得られる被膜は、耐擦傷性並びに耐薬品性が良好で、更に反射防止性も優れていることがわかる。

## 【0084】

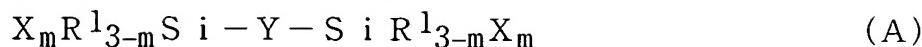
## 【発明の効果】

本発明の保護被膜形成用コーティング剤組成物によれば、耐薬品性、反射防止性に優れた硬化被膜を形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記式 (A)



(式中、 $R^1$ は炭素数1～6の1価炭化水素基、Yはフッ素原子を1個以上含有する2価有機基、Xは加水分解性基、mは1、2又は3である。)

で示されるジシラン化合物又はその(部分)加水分解物を主成分として含有することを特徴とする保護被膜形成用コーティング剤組成物。

【効果】 本発明の保護被膜形成用コーティング剤組成物によれば、耐薬品性、反射防止性に優れた硬化被膜を形成することができる。

【選択図】 なし

特願2003-113737

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
氏 名 信越化学工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 变更  
氏 名 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
信越化学工業株式会社